

# 研究報告用紙

DATE

橡膠的粘彈性與 MDR 流變儀

首立公司技術部 曾明德

## § 前言

我們常常說橡膠有彈性，應該說橡膠具有粘彈性。而粘彈性是什麼？和彈性、粘性又有什麼關係？當橡皮筋拉伸過久，並不能恢復原狀，而橡膠絲製成的鬆緊帶，撐久了，褲頭也鬆馳了，那又和粘彈性有什麼關係。本文主要目的，要省掉流變學上的數學公式，希望對橡膠的粘彈性有個清晰具體的概念，並介紹新上市 MONSANTO 公司 MDR 振動模流變儀。因為它不但可以劃出橡膠加硫曲線，更能提供粘彈性中彈性和粘性的數據與資料。

## § 橡膠的粘彈性

橡膠 ( RUBBER ) 係具有良好彈性 ( Elastic ) 的高分子 ( POLYMER )，故又稱為彈性體 ( Elastomer )。先讓我們舉出兩個橡膠的現象：當橡膠施予一定荷重時，變形 ( 延伸度 ) 隨時間而增加，這種現象叫做“潛變” ( CREEP )；又加硫橡膠保持一定的變形 ( 延伸度 )，內部的應力，隨時間而徐徐減少，這種現象稱做“應力緩和” ( Stress Relaxation )。由以上現象表示橡膠並非理想的完全彈性物，也就是說彈性中帶有粘性 ( Viscous )，而粘性是指粘滯性和可塑性的意思。所以我們說：橡膠具有粘彈性 ( Viscoelastic )。

在一般橡膠加工廠，常可看到轉動的滾輪機，捏合機或萬馬力混合機。由於兩個轉速不同的滾輪 ( 速比 )，施予膠料剪切應力 ( Shear Stress )。膠料的塑性 ( Plasticity ) 增加，而流動、變形以致成型。此時粘性增加，橡膠由彈性變形，進入粘彈性變形以致於粘性變形 ( 塑性變形 )。讓我們再進一步檢視橡膠的押出機和壓延機作業，當押出條離開押出機模頭時會發生膨脹 ( 模頭膨脹 DIE SWELL )，而膠片離開壓延機雙滾筒間隙時，發生膠片“中厚邊薄”的現象。這種“記憶” ( MEMORY ) 的本質，係由於粘性變形中帶有彈性本質的緣故。故當我們要了解橡膠的粘彈性本質和加工特性時，可以說加硫橡膠測試時，彈性中帶有一些粘性；而未加硫橡膠加工時，粘性中帶有一些彈性。

## § 彈性模數和粘性模數

高分子流變學 ( Rheology ) 是一門研究高分子流動 ( Flow )

No.

首立企業有限公司

R.D.84.6. 2.000

# 研究報告用紙

DATE \_\_\_\_\_

和變形 ( Deformation ) 的科學。當我們用拉力試驗機測試物性時，常常太着重膠料的斷裂拉力強度和其延伸率。其實最能表現該膠料特性的是“定伸拉力”，也叫做彈性率或模數 ( Modulus )。最好能使用繪圖式 Load Cell 拉力試驗機，繪出拉力強度 ( 應力 ) 和延伸率 ( 應變 ) 的函數圖。模數不但含彈性模數 ( Elastic Modulus )，還要加上損失的彈性率，即損失模數 ( Loss Modulus )。後者即與橡膠粘彈性中的粘性有關，故又稱做粘性模數 ( Viscous Modulus )。後者和前者的比值叫做“正切損失” Tangent  $\delta$  ( 簡寫 Tan  $\delta$  )。

## § MDR 振動模流變儀

最近美國孟山都 MONSANTO 公司新上市的 MDR-2000型振動模流變儀 ( Moving Die Rheometer ) 一見圖①。上下模中沒有轉子，故可消除一般 ODR 流變儀 ( Oscillation Disk Rheometer ) 中，轉子軸和其 O-RING 墊環軸承間的摩擦力。因此不但可測得彈性模數  $S'$  曲線 ( 即一般通稱的加硫曲線 )；而且可以得到微小值的粘性模數  $S''$  曲線 ( 見圖② ) 或  $S'$  曲線和正切損失 Tan  $\delta$  曲線 ( 見圖③ )。而這裡的粘性模數  $S''$  和彈性模數  $S'$  的比值稱為 Tan  $\delta$  ( Tangent Delta )，即前述的正切損失。加硫橡膠的動態性質如發熱量 ( Heat Built-Up )、潛變、遲滯現象 ( Hysteresis ) 和應力緩和都和它有關係。在流變學中，上述的  $S'$ 、 $S''$  和 tan  $\delta$  可以描述橡膠粘彈性本質。 $S'$ 、 $S''$  和 tan  $\delta$  數值不同，可以表示高彈性 ( 如彈簧 ) 或高粘性 ( 如緩衝罐 )。參考圖⑤流變學中的粘彈性模型可以解釋“應力緩和” ( MAXWELL 模型 ) 和“潛變” ( 四要素模型 )。

再讓我們回頭來談 MDR 流變儀的基本原理，請看圖⑥。當我們施予膠料一個正弦曲線的振動於模上 ( 應變曲線 4 ) 時，瞬間回應的扭力，就是“同相”的彈性模數  $S'$  ( 曲線 2 ) 而遲延落後回應的扭力，就是“異相”的粘性模數  $S''$  ( 曲線 3 )。兩者合成扭力為複數模數  $S^*$  ( 曲線 1 )。 $S^*$  和  $S'$  相位差角即  $\delta$  ( 見圖④ )。以數學公式表示如下：

$$S'' = S^* \sin \delta$$

$$S' = S^* \cos \delta$$

$$\frac{S''}{S'} = \tan \delta$$

No. \_\_\_\_\_

首立企業有限公司

R.D.84.6. 2.000

# 研究報告用紙

DATE \_\_\_\_\_

但儀器測定的原理是利用橡膠試料受機械或電磁振動而產生剪切或延伸變形，其正弦變形的幅度可由應變轉換器 ( Strain Transducer ) 測得；而試料變形的應力，可由鋼性的彈簧或扭力棒接一個應力轉換器 ( Stress Transducer ) 而測得。由應力和應變曲線的相位不同，可得其相位差角  $\delta$ 。再由微處理機的軟體數學關係式，可得彈性曲線  $S'$  和粘性曲線  $S''$  ( 或正切損失  $\tan \delta$  曲線 ) — 參考圖 ⑦。

## § MDR 的應用

由上述可知 MDR 流變儀，不但可以像一般 ODR 流變儀測定加硫曲線，更可以獲得橡膠粘彈性的數據資料。而在研究的應用上，舉三個例子如下：

### 1. 區分加硫系統的差異

圖 ⑧ — DURALINK<sup>®</sup> HTS 對 NR 粘彈性的影響

圖 ⑨ — 抗加硫逆轉系統對 NR 粘彈性的影響

### 2. 區分橡膠加工性的差異

圖 ⑩ — CIS 含量對 BR 粘彈性或加工性的影響

### 3. 區分膠料中碳黑品級的差異

圖 ⑪ — 各種碳黑品級對 NR 粘彈性的影響

## § 結 論 ( 摘要 ) :

1. 橡膠的粘彈性本質，表現在加硫橡膠的物性測定上是彈性中帶有一些粘性；而表現在未加硫橡膠的加工成型上，是粘性 ( 塑性 ) 變形中帶有一些彈性。
2. MDR 振動模流變儀不但可以測定加硫曲線，而且可以獲得橡膠粘彈性的資料，非常適合作橡膠加工研究的儀器。

## § 參考資料 :

1. 流變學 ( Lawrence E. Nielsen )，林健樑編譯，復文書局。
2. 最新橡膠材料實務 ( 日本ゴム協會 )，賴耿陽譯著，復漢出版社。
3. New Technology Available in Rheometer and Mooney Testing ( Patrick J. DiMauro & J. deRudder / J.P. Etienne )，MONSANTO COMPANY.
4. 塑膠物性入門 ( 廣惠章利 / 本吉正信 )，陳世春譯著，復漢出版社。

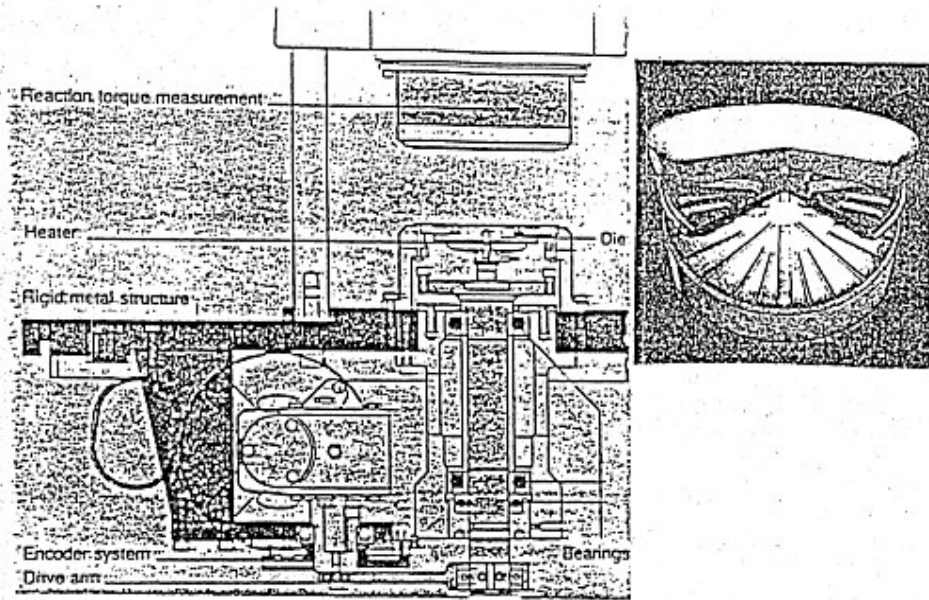


圖 ①. Schematic Diagram of MDR 2000

振盪流變計

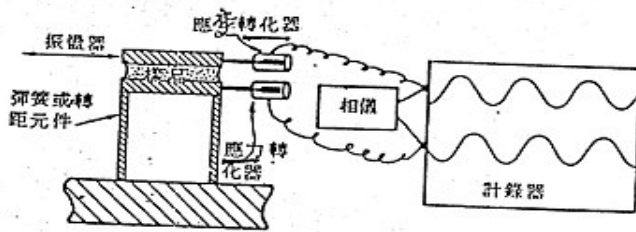


圖 ⑦. 利用振盪流變計來測流體的動態性質圖

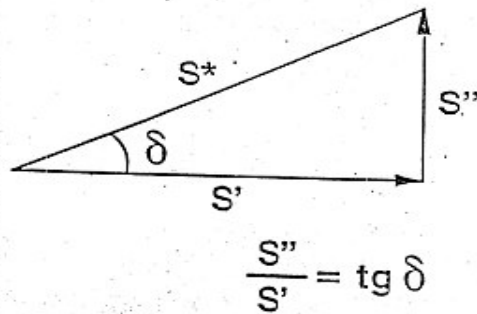
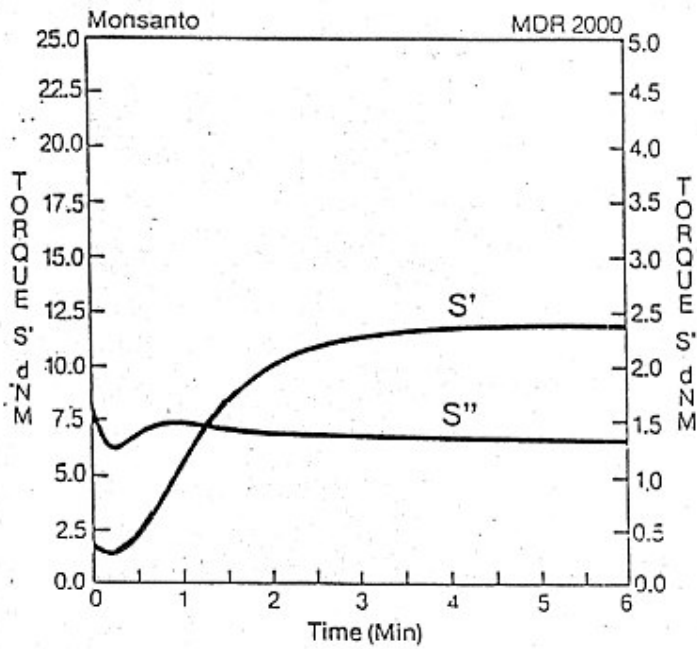
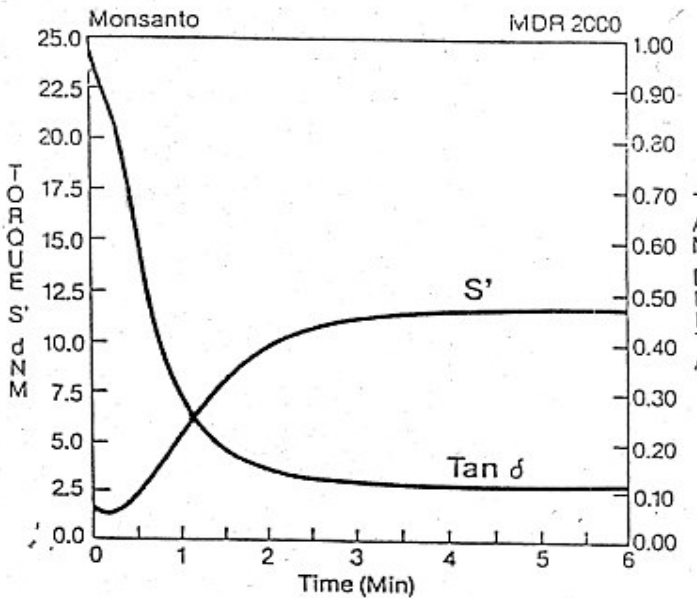


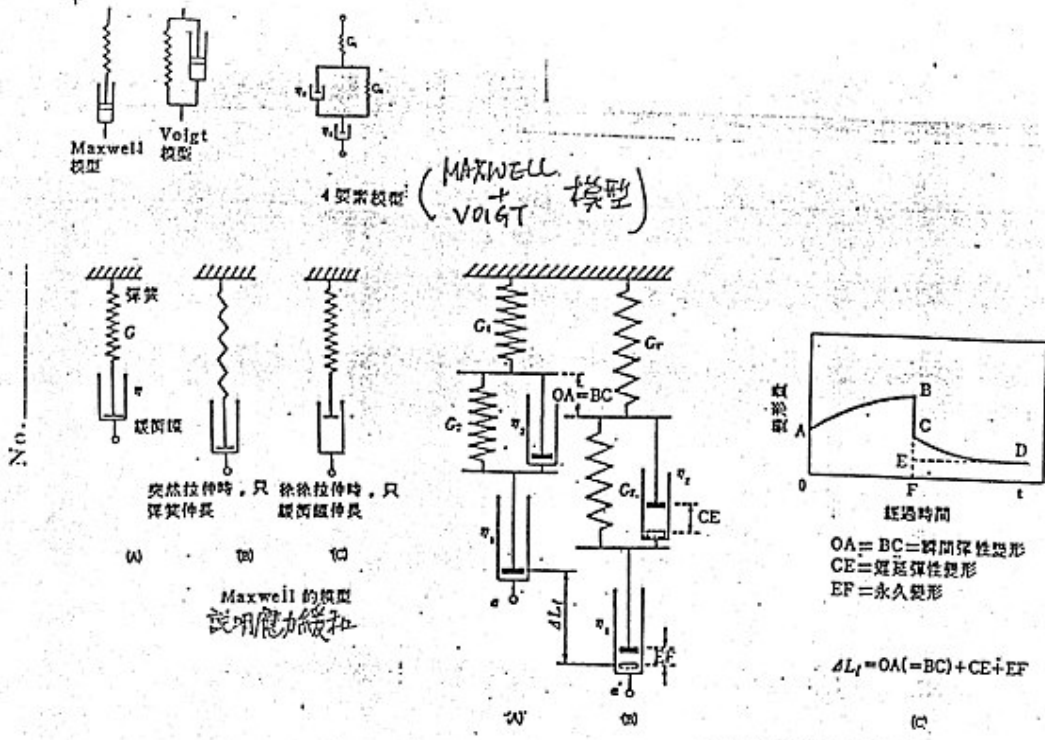
圖 ④. Definition of Tangent Delta



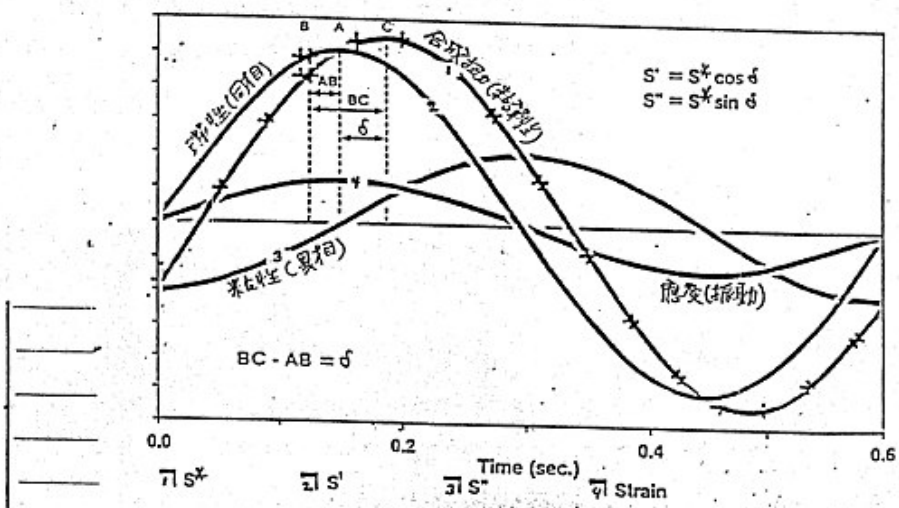
② Elastic S' and Viscous S'' Curves on the MDR 2000



No. ③ Elastic S' and Tan Delta Curves on the MDR 2000



圖⑤ 粘彈性模型



圖⑥ Separation of Complex Modulus into Components

No.

首立企業有限公司

# 研究報告用紙

DATE \_\_\_\_\_

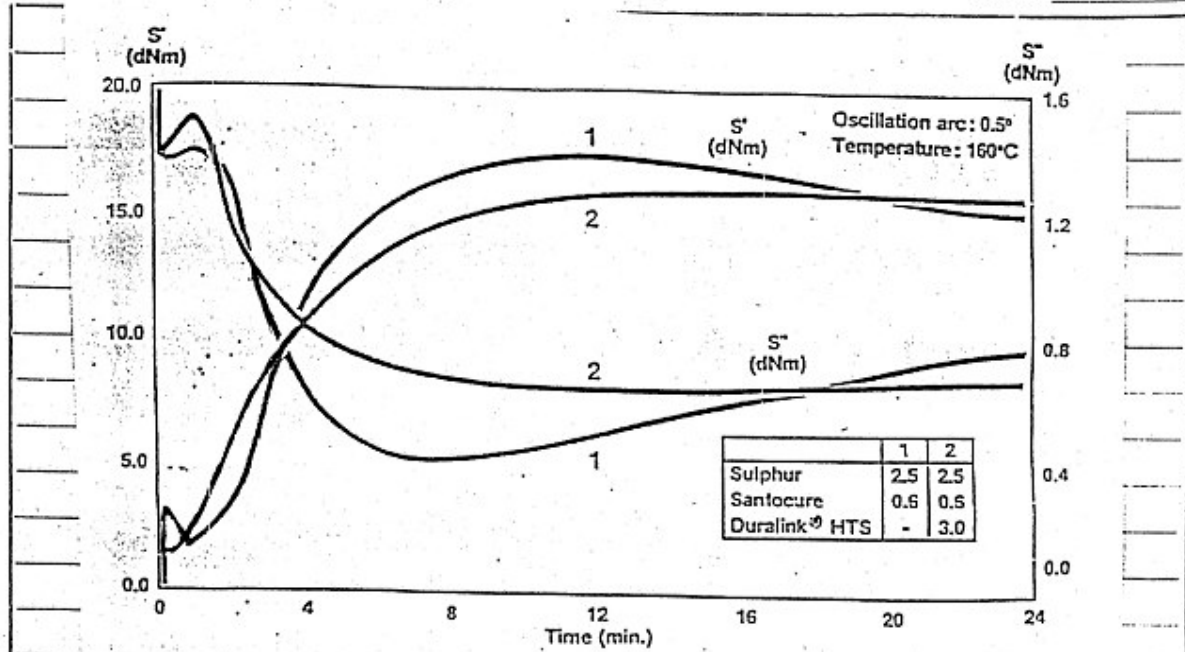


圖 8

Influence of Duralink® HTS on Viscoelastic Properties of NR

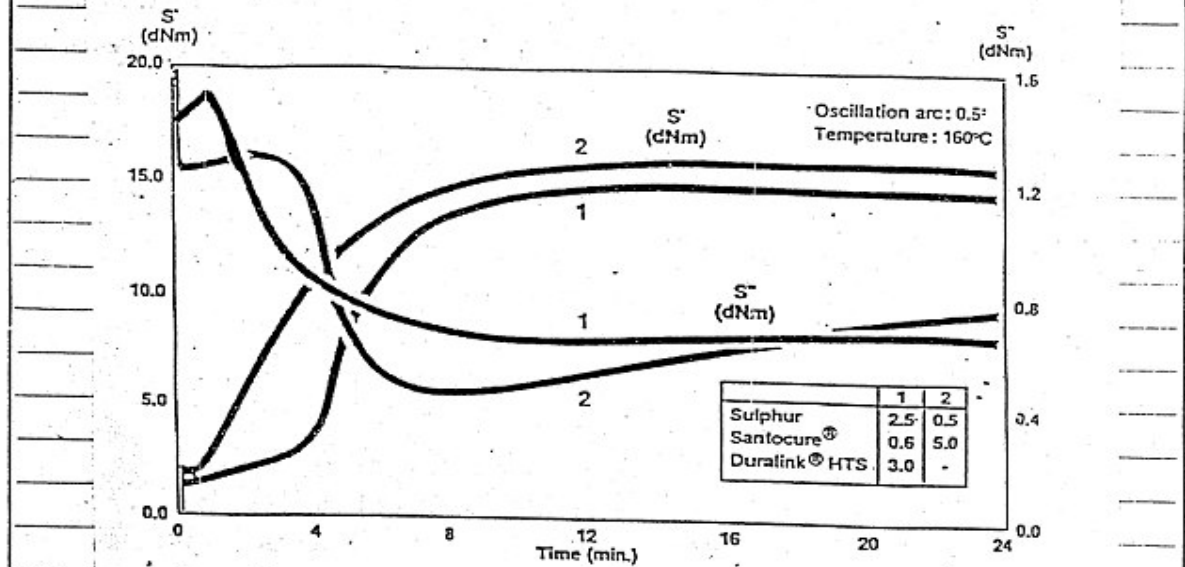


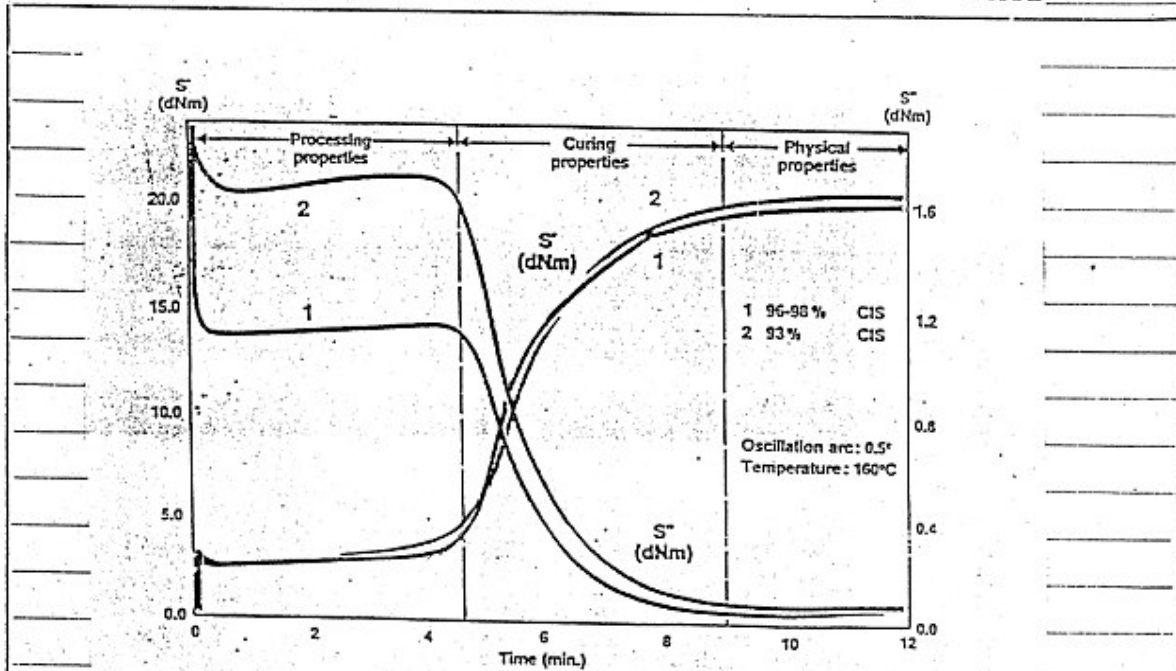
圖 9

Influence of Anti-Reverting Curing Systems on Viscoelastic Properties of NR

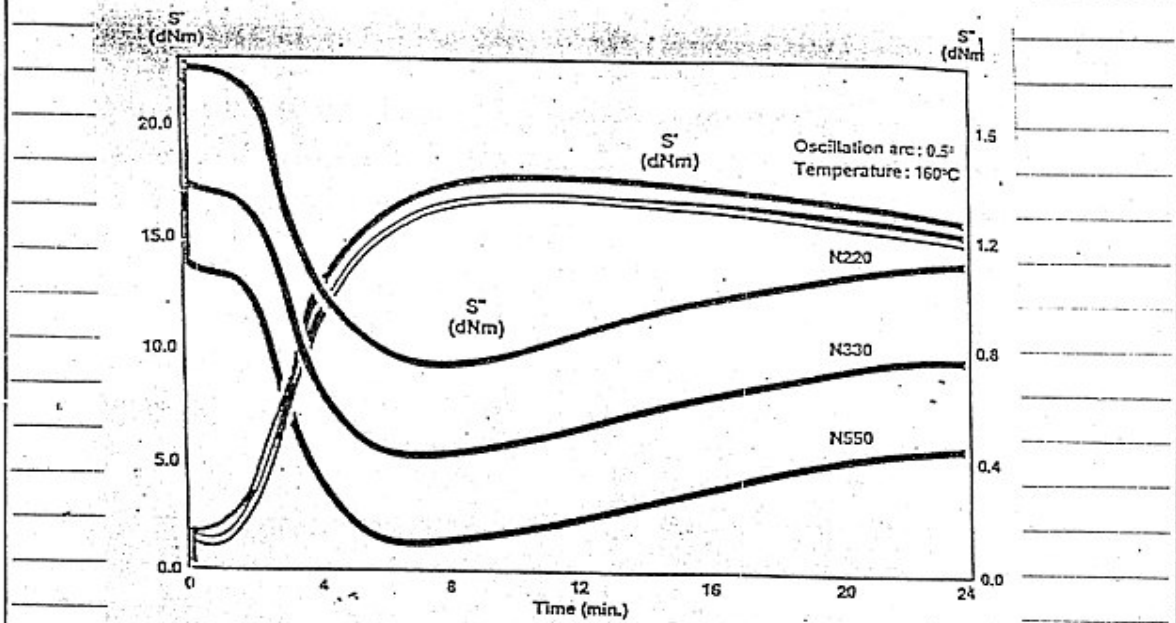
No.

首立企業有限公司

R.D.84.6. 2000

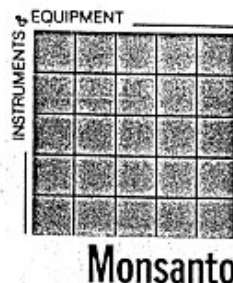


⑩ Influence of Cis Content on Viscoelastic Properties of BR



⑪ Influence of Carbon Black Grade on Viscoelastic Properties of NR



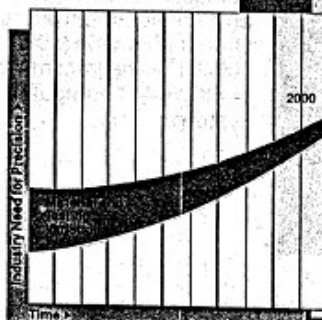


# RHEOMETER MDR 2000

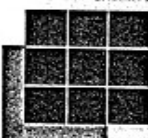
*Designed for a Demanding Future*



**New Dimensions  
in Precision**

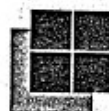


- Microprocessor temperature control gives rapid and reproducible thermal recovery
- Rapid thermal recovery from directly heated dies minimizes the effect of operator variables
- Testing the sample in a pressurized cavity maintains torque levels; the key to detecting compound differences
- A new method of torque measurement gives improved elastic modulus (torque) and viscous modulus values
- Dynamic calibration using a torque standard



- Increasingly in the future, less compound variation will be the key to meeting customer requirements and eliminating lost time and out of spec materials. Your ability to reduce compound variation depends on both material variation and testing precision. The MDR 2000 improves not only cure testing precision but efficiency as well.

The Rheometer MDR 2000 measures the cure characteristics of compounded rubber by using a pressurized, rotorless, moving die system. The bottom die oscillates and the output can be displayed, graphically recorded, or sent to your computer.



**Reduced  
Operator Time**

- Temperature setting from a sealed membrane keyboard
- Directly heated dies minimize the time for temperature change



- Automatic calculation of standard results for output with the cure curve to a standard printer; the outputs are compatible with standard Monsanto® recorders, RheoLogic® software operating on an IBM® PC XT/AT, PS/2, or 100% compatible
- Easy sample removal from a novel die design

台灣總經銷：



首立企業有限公司  
首裕實業有限公司  
首利企業開發有限公司

台北市光復南路268號(彩虹大廈)四樓之二  
電話：(0 2) 7 3 1 1 3 8 7 - 9  
台中市北區崇德路1段546巷22號  
電話：(0 4) 2 3 3 8 6 5 6 (代表三線)  
高雄市三民區光裕路35號  
電話：(0 7) 3 8 2 6 5 1 7